

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 336 708

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

①

N° 76 39131

⑥4 Matière à copier photosensible renfermant une combinaison synergique d'initiateurs.

⑥1 Classification internationale (Int. Cl.⁸). G 03 C 1/68.

②2 Date de dépôt 27 décembre 1976, à 14 h 28 mn.

③3 ③2 ③1 Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 27 décembre 1976, n. P 26 58 813.0 au nom de la demanderesse.④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 28 du 22-7-1977.

⑦1 Déposant : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, résident en République Fédérale d'Allemagne.

⑦2 Invention de :

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire : Armengaud Aîné, 21, boulevard Poissonnière, 75002 Paris.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne de nouvelles matières à copier photosensibles, qui peuvent être utilisées industriellement sous forme de couches solides ou sous forme d'une préparation liquide et qui sont constituées essentiellement par au moins un liant polymère, au moins un composé polymérisable à insaturation éthylénique et un système photo-initiateur formé d'au moins deux photo-initiateurs. Par composés polymérisables à insaturation éthylénique, on entend tant des monomères polyfonctionnels de faible poids moléculaire, capables de subir une polymérisation par addition, que des composés polyinsaturés de poids moléculaire élevé, qui subissent la photoréticulation.

Comme photo-initiateur pour la photopolymérisation de composés insaturés, on a décrit des substances des classes les plus diverses :

Il est connu d'utiliser des chalcones, des cétones ou des dicétones aromatiques, des quinones polynucléaires du type de l'antraquinone ou de phénanthrène-quinone, des dérivés de benzanthrone ou des dérivés d'aza-benzanthrone, des composés nitrés-aromatiques, des composés hétérocycliques à cycles à six chaînons, comme par exemple les acridines, les phénazines, les quinoxalines, les quinasolines, les composés de pyrylium et les composés de thiapyrylium, les composés hétérocycliques à cycle à cinq chaînons, comme par exemple les bensothiazoles, les benzoxazoles ou les benzimidazoles, et les colorants organiques comme par exemple l'éosine, le bleu de méthylène ou la fuschine comme photo-initiateurs.

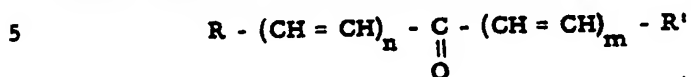
Ces photo-initiateurs ne conviennent, en raison de leur structure moléculaire, très souvent que pour des couches tout-à-fait particulières et perdent dans une grande mesure leur efficacité dans d'autres compositions polymérisables.

Dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser des quantités importantes d'un initiateur pour obtenir des densités élevées de réticulation, de sorte que la solubilité de l'initiateur dans la matière à copier photosensible limite sa possibilité d'utilisation.

On observe souvent une compatibilité insuffisante, en particulier dans le cas où la matière à copier est soumise à des variations élevées de température dans des conditions insatisfaisantes de stockage ou de transport. Il se produit une exsudation et/ou une cristallisation du photo-initiateur, ce qui a pour conséquence une diminution de la sensibilité à la lumière, diminue parfois

considérablement l'adhérence et altère fortement l'aptitude au stockage de la matière à copier.

On connaît par la demande de brevet allemand n° 2.060.575 publiée avant l'examen, l'utilisation de cétones insaturées du type :



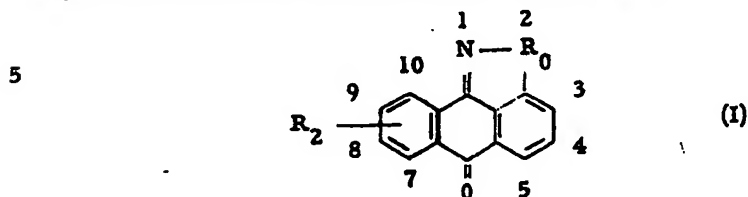
comme photo-initiateur dans des matières à copier contenant des monomères comportant des groupes vinyle ou vinylidène. La photosensibilité des couches produites uniquement avec ces derniers composés n'est pas tout-à-fait satisfaisante même dans le cas de l'utilisation de quantités élevées et leur utilisation en combinaison avec des composés particuliers connus comme photo-conducteurs à partir du brevet allemand n° 1.137.625, comme par exemple des composés hétérocycliques polynucléaires substitués de manière appropriée, comportant des groupes présentant une activité de donneur d'électrons, ne satisfait pas non plus à l'exigence d'une photosensibilité pratique élevée accompagnée simultanément d'une densité élevée de réticulation, comme elle est requise pour des matériaux photorésistants qui doivent résister à des bains galvaniques agressifs.

La présente invention avait de ce fait pour but de trouver un système de photo-initiateur présentant une bonne compatibilité avec tous les ingrédients présents dans la matière à copier, lequel peut être utilisé de préférence pour la photopolymérisation d'acrylates et d'alcoylacrylates monomères de faible poids moléculaire et lequel confère à la présente matière à copier une photosensibilité pratique très bonne, accompagnée d'une densité de réticulation élevée.

On a maintenant trouvé que la photosensibilité pratique de matières à copier contenant comme photo-initiateurs des composés de formule générale I (voir ci-dessous) à côté d'un liant^{et} d'acrylates ou d'alcoylacrylates monomères, est augmentée avec un effet de synergie par addition d'un deuxième photo-initiateur constitué par un type de composé de formule II (voir ci-dessous), dont le groupe carbonyle est lié directement ou par l'intermédiaire d'un groupe vinyle avec un groupe p-dialcoylamino-aryle.

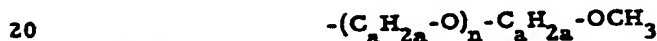
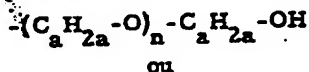
L'invention concerne une matière à copier photosensible contenant au moins un liant polymère, au moins un composé à insaturation éthylénique ayant au moins deux doubles liaisons polymérisables par addition, et un sys-

tème de photo-initiateur, et est caractérisée en ce que le système de photo-initiateur utilisé est constitué par au moins deux composants a et b, où a) est au moins un composé de formule générale I :



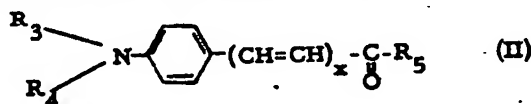
dans laquelle :

- 10 R_0 est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupe NR_1 et
 R_1 est un atome d'hydrogène, un radical hydrocarburé saturé ou insaturé, non substitué, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydrocarburé saturé ou insaturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un groupe hydroxyle, alcoyle, alcoxycarbonyle, acyle, acyloxy et/ou un atome d'halogène, un groupe aralkyle ayant de 7 à 15 10 atomes de carbone, un groupe acyle ayant de 2 à 18 atomes de carbone ou un groupe polyalkylène-oxyde de formule générale :



dans laquelle :

- a est un nombre compris entre 2 et 4, et
 n un nombre compris entre 1 et 10, et
 R_2 est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'halogène, et
 25 b) est au moins un composé de formule générale II :



30 dans laquelle :

- R_3 est un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 R_4 est un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
 R_5 est de l'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoyle dont le groupe alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un
 35

groupe dialcoylaminostyryle et,

X est égal à 0 ou 1.

Pour des composés du type 6-oxo-anthra(1,9-cd)pyrazole-2 (6H) (formule I ; $R_0 = NR_1$) l'hydrogène, des groupes alcoyle inférieurs non substitués ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, ainsi que des groupes alcoyle substitués par des groupes hydroxyle, alcoyle, alcoxycarbonate, de préférence éthoxycarbonate, acyle ou par de l'halogène, de préférence du chlore ou du brome, ayant de 1 à 6, de préférence de 2 à 4 atomes de carbone, entrent en ligne de compte comme substituants en position 2 ($= R_1$), les chiffres 1 à 6 indiquant le nombre d'atomes de carbone disposés en chaîne droite dans le groupe alcoyle substitué.

Son en outre appropriés comme substituants en position 2, le groupe allyle, un groupe aralcoyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, de préférence le groupe benzyle ou tolyle, et un groupe acyle ayant de 2 à 18 atomes de carbone. Comme groupes acyle, on préfère les groupes allant de l'acétyl au stéaryle, les groupes benzoyle, méthoxybenzoyle, éthoxybenzoyle, méthylbenzoyle, benzosulfonyl ou tosyl.

Le substituant R_2 dans le cycle à six chaînons du squelette de base de l'anthracène (formule I ; $R_0 = O, S, NR_1$) peut se trouver en position 7, 8, 9 ou 10, de préférence en position 10, et peut être un atome d'hydrogène, ou d'halogène, de préférence du chlore ou du brome, ou un groupe alcoyle, de préférence méthoxy ou éthoxy, ou alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence méthyle ou éthyle.

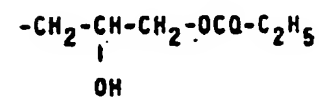
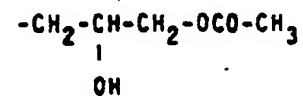
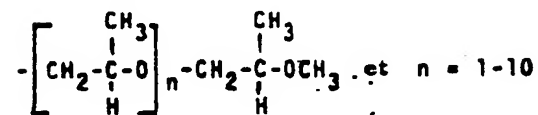
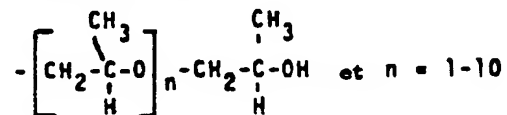
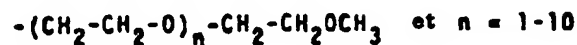
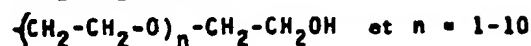
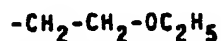
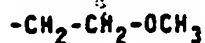
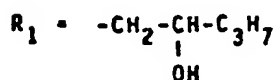
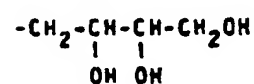
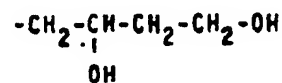
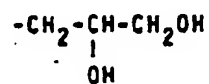
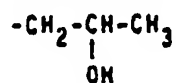
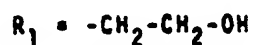
Pour des composés du type de formule II, des groupes alcoyle inférieurs, non substitués ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, qui peuvent être à chaîne droite ou ramifiée, entrent en ligne de compte comme substituants pour R_3 et R_4 , ceux-ci pouvant être identiques ou différents.

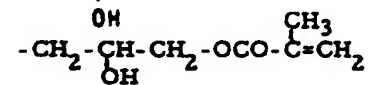
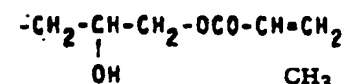
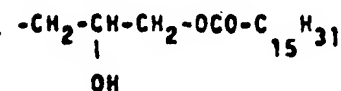
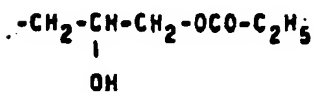
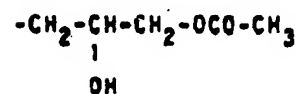
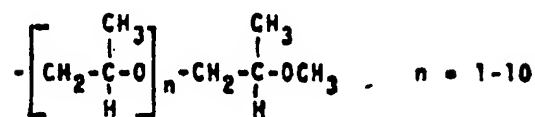
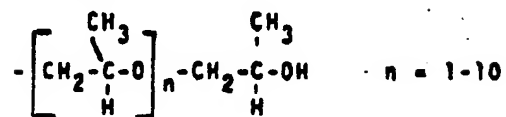
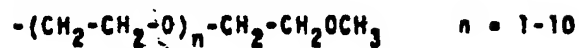
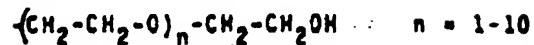
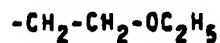
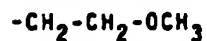
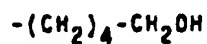
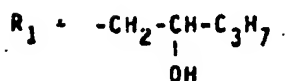
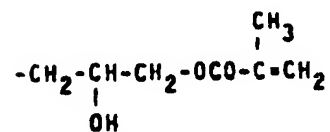
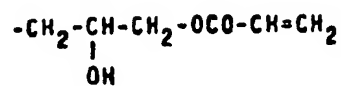
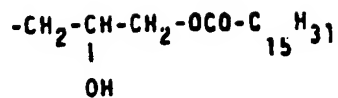
Le substituant R_5 peut être un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle inférieur ayant de 1 à 6, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe alcoyle, de préférence méthoxy, éthoxy, isopropoxy, propoxy ou butoxy, un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence phényle, ou un groupe aryle substitué, de préférence tolyle, dialcoylaminophényle ou anisyle ou un groupe dialcoylaminostyryle.

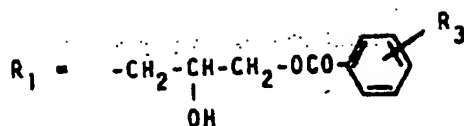
L'indice x peut être égal à 0 ou 1, de préférence à 0.

On peut utiliser individuellement, conformément à l'invention, par

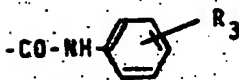
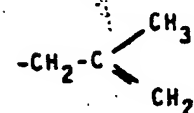
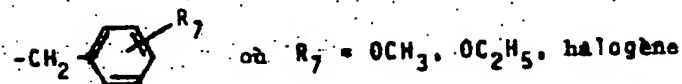
exemples des composés de formule I où R_0 est le groupe NR_1 . Comme substituants en position 2, sont appropriés les groupes suivants :





où $R_3 = H$, OCH_3 , OC_2H_5 , CH_3 à C_4H_9 ,

halogène

-CO-NH- R_4 où $R_4 = CH_3, C_2H_5$ bis C_9H_{19} ,-CH₂-CO-NR₅R₆ où $R_5, R_6 = H, CH_3, C_2H_5$,-CH₂-CH=CH- R_8 et $R_8 = CH_3, C_2H_5$ -CO-CH=CH₂-CO-C=CH₂CH₃-CO-CF₃-CH₂-CH₂-CO- R_9 -CH₂-CO- R_9 et $R_9 = CH_3, C_2H_5$ bis C_6H_{13}

où

 $R_2 = H, OCH_3, OC_2H_5$ ou Cl.

On préfère les composés du type de la formule I indiqués
au tableau.

TABLEAU I

N° du composé	Substituants		
	R_O	R_1	R_2
I 1	O	-	H
I 2	S	-	H
I 3	NR_1	H	H
I 4	NR_1	$CO-C_6H_5$	H
I 5	NR_1	$CO-C_6H_4 \cdot p-OCH_3$	H
I 6	NR_1	$CO-C_{17}H_{35}$	H
I 7	NR_1	$CO-C_7H_{15}$	H
I 8	NR_1	$CO-C_3H_7$	H
I 9	NR_1	$CO-C_2H_5$	H
I 10	NR_1	$CO-CH_3$	H
I 11	NR_1	$SO_2-C_6H_4 \cdot p-CH_3$	H
I 12	NR_1	$n-C_4H_9$	H
I 13	NR_1	$i-C_4H_9$	H
I 14	NR_1	Allyl	H
I 15	NR_1	Benzyl	H
I 16	NR_1	$CH_2-COOC_2H_5$	H
I 17	NR_1	$CH_2-CO-C_6H_5$	H
I 18	NR_1	$CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	H
I 19	NR_1	H	OC_2H_5
I 20	NR_1	$CO-C_6H_5$	OC_2H_5
I 21	NR_1	$CO-C_6H_4 \cdot p-OCH_3$	OC_2H_5
I 22	NR_1	$CO-C_{17}H_{35}$	OC_2H_5
I 23	NR_1	$CO-C_7H_{15}$	OC_2H_5
I 24	NR_1	$CO-C_2H_5$	OC_2H_5
I 25	NR_1	$CO-CH_3$	OC_2H_5
I 26	NR_1	Benzyl	OC_2H_5

Tableau I (suite)

N° du composé	Substituants		
	R ₀	R ₁	R ₂
I 27	NR ₁	CH ₂ -CO-O-C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
I 28	NR ₁	CH ₂ -CO-C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅
I 29	NR ₁	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₃	OC ₂ H ₅
I 30	NR ₁	H	Cl
I 31	NR ₁	CH ₂ -CH(OH)CH ₂ CH ₃	Cl
I 32	NR ₁	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ Cl	Cl
I 33	NR ₁	CO-CH ₃	Cl

Comme composés de formule II, on peut par exemple utiliser conformément à l'invention, les composés énumérés dans le tableau II ci-dessous.

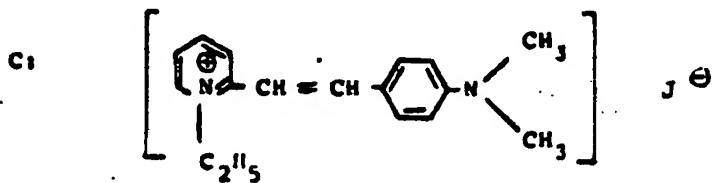
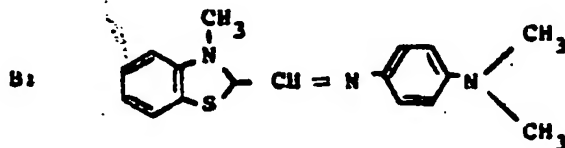
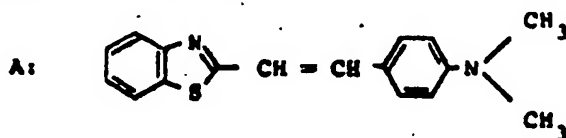
TABLEAU II

N° du composé	Substituants			x
	R ₃	R ₄	R ₅	
II 1	CH ₃	CH ₃	p-C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	0
II 2	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	0
II 3	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0
II 4	CH ₃	CH ₃	O-i-C ₃ H ₇	0
II 5	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	0
II 6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0
II 7	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0
II 8	CH ₃	CH ₃	1-C ₃ H ₇	0
II 9	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	0
II 10	CH ₃	CH ₃	H	0
II 11	CH ₃	CH ₃	CH=CH-C ₆ H ₄ -p-N(CH ₃) ₂	1
II 12	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	1
II 13	CH ₃	CH ₃	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	1
II 14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	0
II 15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p-C ₆ H ₄ · N · (C ₂ H ₅) ₂	0

Le mécanisme de l'effet de synergie n'est pas connu. Du fait de la combinaison conforme à l'invention des composés de formule I avec les composés de formule II, on obtient de manière surprenante, dans nombre de cas, une augmentation de la photosensibilité qui atteint un ordre de grandeur supérieur à la somme des effets individuels des composant individuels utilisés.

Même si tous les composés de formule II comportent un groupe p-dialcoylaminophényle, la présence de ce groupe seule n'est pas suffisante pour prédire un effet de synergie pour des composés de ce type.

Cela ressort du fait que le composé I 18 ne forme pas avec les composés A, B ou C, une combinaison photo-initiatrice possédant un effet de synergie. Soit l'activité du composé I 18 n'est pas augmentée par les trois composés mentionnés (A, B), soit elle se trouve même diminuée (C).



La nette augmentation de l'effet photo-initiateur des composés de formule I avec les composés de formule II est d'autant plus surprenante.

L'effet de synergie est très marqué pour tous les rapports de mélange, ce qui ressort nettement de l'exemple 4 figurant ci-dessous.

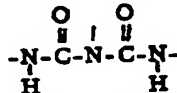
Les rapports en poids des composés utilisés de formule I et de formule II varient dans de larges limites et sont compris entre 2:98 et 98:2. On préfère les limites comprises entre 80:20 et 20:80, en particulier entre 40:60 et 60:40.

Des matières à copier conformes à l'invention contiennent comme constituants essentiels, des liants, des composés organiques polymérisables

liquides et/ou solides et des mélanges de photo-initiateurs des deux types décrits ci-dessus des formules I et II.

Comme monomères sont appropriés les composés à insaturation éthylénique comme par exemple les esters de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique qu'on trouve dans le commerce, entre autres, les esters du diéthylèneglycol, du triéthylèneglycol, du tétra-éthylèneglycol et du polyéthyl-
 5 èneglycol, du triméthyloléthane et du triméthylolpropane, le diacrylate de diglycérine, le diacrylate d'éther de gafacol et de glycérine, le diacrylate de néopentylglycol, le diacrylate de 2, 2-diméthylolbutanol-(3), les esters insa-
 10 turés de pentaérythrite, comme décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.261.686, les produits de la réaction de triméthylolpropane, d'oxyde d'alcoylène et d'acides acryliques ou méthacryliques conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.380.831 et les acrylates ou méthacrylates de polyester contenant les groupes hydroxyle. Ces derniers et d'autres mono-
 15 mères qui conviennent à l'utilisation dans les couches de photopolymère conformes à l'invention, sont par exemple décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 2.760.863 et 3.060.023.

On peut utiliser de la même manière les monomères contenant des groupes uréthane connus par la demande de brevet allemand OS n° 2.064.079,
 20 ou bien les monomères contenant le groupe biuret :



connus par la demande de brevet allemand OS n° 2.361.041.

Comme le montre cette énumération, l'invention n'est pas limitée à
 25 l'utilisation d'un monomère polymérisable spécifique quelconque, il suffit que le monomère comporte au moins deux doubles liaisons éthyléniques et soit capable de subir une polymérisation par addition. Lorsqu'on utilise des composés poly-insaturés de poids moléculaire élevé, ceux-ci doivent être eux-mêmes accessibles à la photoréticulation ou doivent être accessibles ensemble
 30 avec un monomère de faible poids moléculaire, à la polymérisation par addition. Pour l'utilisation dans les matières à copier photosensibles, sont par exemple appropriés les composés insaturés énumérés ci-dessous :

Les polycinnamates de vinyle et les prépolymères d'esters insaturés, par exemple le prépolymère d'isophthalate de diallyle ou les allylimides poly-
 35 mères décrits dans la demande de brevet allemand OS n° 2.203.732, ainsi que

les polyvinylacétals avec des groupes vinylidène extra-linéaires conformément au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.902.710.

Les monomères mise en oeuvre, soit du commerce, soit fabriqués par l'entreprise elle-même, contiennent normalement de faibles quantités (environ de 50 à 100 ppm) d'un inhibiteur empêchant une polymérisation induite thermiquement.

Lorsque les matières à copier conformes à l'invention doivent supporter des conditions extrêmes de stockage, la quantité de l'inhibiteur ajouté peut être augmentée à 1 %, par rapport au monomère utilisé.

Comme inhibiteurs thermiques, sont appropriés entre autres les composés suivants :

p-méthoxyphénol, hydroquinone, alcoyl-quinones et alcoyl-hydroquinones, aryl-quinones et aryl-hydroquinones, tert.-butylcatéchol, pyrogallol, résinate de cuivre, naphtylamine, β -naphthol, chlorure cuivreux, 2,6-di-tert.-butyl-p-crésol, phénothiazine, pyridine, nitrobenzène et dinitrobenzène, p-tolquinone, chloranile ainsi que les colorants de thiazine comme par exemple le bleu G de thionine.

Les matières à copier photopolymérisables peuvent en outre contenir, de manière connue, un ou plusieurs liants, par exemple des polyamides solubles dans des solvants, des polyacétates de vinyle, des polyacrylates ou polyméthacrylates de méthyle, des polyvinylbutyrals, des éthers de cellulose ou des esters de cellulose, des éthers de polyalcoylène, des polymères de condensation de glycols avec des diacides, des copolymérisats de styrène/anhydride maléique solubles ou gonflables ou ramollissables dans les alcalis, les copolymérisats d'éthylène et d'anhydride maléique ou de méthacrylate d'alcoyle et d'acide méthacrylique conformément à la demande de brevet allemand OS n° 2.064.080, des terpolymères de styrène, de méthacrylate d'alcoyle et d'acide méthacrylique conformément à la demande de brevet allemand OS n° 2.363.806, les copolymérisats de méthacrylate de méthyle et de N-(p-toluènesulfonyl)carbamate de (β -méthacryloxy)éthyle conformément à la demande de brevet allemand OS n° 2.027.466, des résines maléiques, des résines de terpène-phénol et des substances analogues.

Etant donné que le développement est souvent effectué au moyen de révélateurs aqueux-alcalins, on utilise de préférence des liants qui sont solubles dans les alcalis ou qui peuvent être ramollis dans des alcalis aqueux.

Comme exemples de tels liants, on peut citer les copolymérisats de styrène et d'anhydride maléique et de méthacrylate d'alcoyle avec l'acide méthacrylique, les terpolymères de styrène, de méthacrylate d'alcoyle et d'acide méthacrylique, les résines maléiques ainsi que les copolymères décrits dans la
5 demande de brevet allemand OS n° 2.205.046.

On peut en outre ajouter aux matières à copier des plastifiants, des agents produisant l'adhérence, des donneurs d'hydrogène, des capteurs d'oxygène, des colorants, des pigments, des agents formant les couleurs, des agents d'absorption des rayons ultraviolets et des agents de réglage sensito-
10 métrique.

Le type et la quantité de ces additifs sont déterminés par le domaine d'application prévu pour la matière à copier conforme à l'invention. En outre il y a lieu de prendre soin que les substances ajoutées n'absorbent pas de proportion trop élevées de la lumière actinique requise pour le processus
15 d'initiation et qui ne diminuent pas ainsi la sensibilité pratique à la lumière.

Comme plastifiants^{appropriés}, on peut citer par exemple le phtalate de di-butyle, l'adipate de diiso-octyle, les esters nitriques, les phosphates d'alcoyle et d'aryle, les paraffines chlorées, les glycols ou les polyols aliphatiques. Si l'on veut assurer une aptitude impeccable au stockage en présence d'une
20 humidité élevée de l'air, on utilise de préférence des plastifiants insolubles dans l'eau.

Les agents produisant l'adhérence sont toujours utilisés lorsque les matières à copier photosensibles sont soumises à des contraintes particulières, comme par exemple lors de l'utilisation comme matériaux photo-
25 résistants. Comme agents produisant l'adhérence se sont révélés avantageux, dans ce cas, les silanes organiques monomères ou polymères, les composés hétérocycliques contenant de l'azote, tels que ceux décrits dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.645.722, 3.622.234 et 3.827.908, les mercaptans hétérocycliques connus de la demande de brevet allemand OS n°
30 2.028.773, ainsi que les anilides des acides mercapto-alcanofques connus de la demande de brevet allemand OS n° 2.448.821 ou les esters mercapto-alcanofques connus de la demande de brevet allemand OS n° 2.448.850.

Comme donneurs d'hydrogène, il y a lieu d'utiliser de manière connue, par exemple des substances avec des groupes éther aliphatiques ou des
35 composés β -dicarbonylés cycliques. Eventuellement cette fonction peut aussi

être remplie par des liants ou par la substance polymérisable, lorsque ceux-ci possèdent un atome d'hydrogène labile.

Les matières à copier photopolymérisables peuvent en outre contenir des colorants et/ou des pigments qui peuvent agir tant comme agents de contraste que comme agents de renforcement de la couche. Les colorants entrant en ligne de compte sont par exemple indiqués dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3.218.167 et 3.884.963.

Les matières à copier conformes à l'invention, peuvent en outre contenir des agents d'absorption UV, qui servent comme filtres de protection contre la formation d'un halo. Des substances appropriées non colorantes sont par exemple décrites dans la demande de brevet allemand OS n° 2.243.182.

Conformément à l'invention, on préfère la répartition pondérale suivante des constituants les plus importants dans la matière à copier photosensible, les pourcentages indiqués étant des pourcentages en poids par rapport à la teneur totale en solides :

liant 15 - 99 % ; monomères 1 - 75 % ; mélange de photo-initiateurs 0,1 - 10 % ; donneur d'hydrogène 0,5 - 10 % ; plastifiant 0 - 15 % ; agent produisant l'adhérence 0 - 15 % ; colorant ou pigment 0 - 30 %.

Les matières à copier photosensibles conformes à l'invention peuvent être utilisées industriellement sous forme d'une solution ou d'une dispersion, par exemple sous forme d'un laque dite à copier, qui est déposée par l'utilisateur lui-même sur un support individuel, comme on a par exemple l'habitude de le faire pour l'attaque chimique des formes d'impression, pour la production des circuits copies ou des patrons, pour la production d'inscriptions sur des plaques, de formes sérigraphiques et d'articles analogues, et est exposée et développée suivant l'image, après le séchage. Dans ce cas, on dissout les constituants de la matière à copier conforme à l'invention dans un solvant approprié. Comme solvants sont appropriés les alcools, les cétones, les esters, les éthers, les amides, les hydrocarbures et les substances analogues. Les éthers partiels des glycols ou des céto-alcools se sont révélés comme des solvants favorables ; le choix du solvant dépend cependant dans une grande mesure du choix du liant.

La matière à copier photosensible conforme à l'invention peut cependant également être mise dans le commerce, en particulier sous forme d'une couche photopolymérisable solide se trouvant sur le matériel de support

pour la fabrication de formes d'impression, d'images en relief, de réserves d'attaques chimiques, de patrons, de matrices, de formes sérigraphiques, de copies individuelles et d'articles analogues. Une application particulièrement importante est constituée par des plaques d'impression présensibilisées aptes
5 au stockage pour l'impression à plat, en relief et en creux.

Le dépôt du revêtement sur le matériel de support a lieu à partir de solvants organiques correspondants ou de mélanges de solvants, c'est-à-dire par coulée, pulvérisation ou immersion.

Comme supports de couche sont par exemple appropriés le magnésium, le zinc, le cuivre, l'aluminium rendu rugueux mécaniquement, chimiquement ou électrochimiquement, l'aluminium anodisé, l'acier, mais également les feuilles en polyester ou en acétate, les gazes de perlon, etc... dont la surface peut être soumise si nécessaire à un traitement préalable. Le matériel de support peut dans ce cas remplir le rôle d'un support définitif ou d'un
10 support intermédiaire dont on transfère la matière à copier photosensible sur la pièce à travailler au moyen d'un laminage. Pour la fabrication de couches épaisses de photopolymère, dont l'épaisseur peut être de quelques dixièmes de millimètres, la matière à copier conforme à l'invention peut aussi être malaxée, sans dissolution dans un solvant, par exemple dans un dispositif à trois
15 cylindres et peut être pressée hydrauliquement sur la feuille de support pendant 1 minute à 90°C avec une force de 30.000 à 50.000 kg.

En général, il est avantageux de mettre les matières à copier photosensibles conformes à l'invention à l'abri de l'oxygène atmosphérique, pendant l'exposition, lorsque la réticulation est produite uniquement par la polymérisation des monomères à insaturation éthylénique, étant donné que cet oxygène est fixé très facilement par les radicaux se formant dans la couche et que ceux-ci sont désactivés. Une telle mise à l'abri est obtenue d'une manière simple au moyen d'une couche formant barrière, imperméable à l'oxygène, comme elle est par exemple décrite dans les demandes de brevets allemands OS n°
20 1.572.153 et 2.036.585.

Dans le cas où l'on utilise dans la matière à copier photosensible un composé de poids moléculaire élevé accessible à une réaction de réticulation photochimique et que la réticulation n'est pas produite exclusivement ou de manière prédominante par des acrylates ou des acrylates d'alcoyle de faible
35 poids moléculaire, une telle couche formant barrière n'est pas requise, étant donné que cette photo réticulation conduit, également en présence d'oxygène,

à la différenciation désirée entre les emplacements impressionnés et non impressionnés.

Le matériel d'enregistrement fabriqué avec les matières à copier photosensibles sert d'une part à la création d'images sur des supports appropriés ou de feuilles réceptrices, d'autre part à la préparation de reliefs qui sont utilisés comme formes d'impression, formes sérigraphiques, réserves, ou comme articles analogues. En outre, il est cependant également possible d'utiliser les matières à copier photosensibles pour la formulation de laques durcissant sous l'effet des rayons ultraviolets, qui peuvent être utilisés comme protection superficielle, ou pour la formulation d'encres d'impression durcissant sous l'action d'un rayonnement ultraviolet, qui ne sèchent pas physiquement et qui ne sont pas réticulées chimiquement avec formation de liaisons transversales induite par l'oxygène. Le séchage a lieu photochimiquement et de ce fait particulièrement rapidement et sans pollution de l'environnement.

Les formes d'impression, les formes sérigraphiques, les réserves et les articles analogues sont produits à partir des matériaux d'enregistrement appropriés de la manière habituelle dans la pratique, c'est-à-dire qu'après exposition sous un original approprié, on élimine les emplacements sans image qui sont restés solubles par traitement avec des solvants appropriés, par exemple des solutions alcalines aqueuses.

Le développement peut cependant aussi être obtenu au moyen d'autres procédés, c'est-à-dire en utilisant d'autres différences physiques connues dans la pratique entre les emplacements à image durcis et les emplacements sans image non durcis, par exemples des différences en ce qui concerne le point de fusion, l'état collant, l'adhérence, la transparence optique et les propriétés analogues.

L'invention sera maintenant expliquée plus en détail au moyen des exemples non limitatifs suivants.

Toutes les indications de quantités sont en poids, sauf indication contraire.

Les dénominations p.p. (parties en poids) et p.v. (parties en volume) sont dans le rapport g/cm^3 .

Exemple 1

On dissout 140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85,8 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 12,5 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids

moléculaire moyen de 35000 et un indice d'acide de 86,
140,0 p.p. de triacrylate de pentaérythrite, et
1,5 p.p. d'acétate de tri-[4-(méthyl-phénylamino)phényl]-méthyle
dans 1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

- 5 A une série de telles solutions, on ajoute chaque fois 7,0 parties en poids d'un initiateur ou un mélange de 3,6 p.p. d'un initiateur de formule I et de 3,5 p.p. d'un initiateur de formule II.

- On filtre les solutions et on les projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques (100 tours/minute) sur une feuille en aluminium rendue rugueuse électrochimiquement et on sèche.
- 10

Après le séchage, on revêt les échantillons de plaques d'une solution aqueuse de :

- 2,0 p.p. de carboxyméthylcellulose
1,0 p.p. de sucre de canne
15 1,0 p.p. de saponine et
0,12 p.p. d'acide sorbique dans
267,0 p.p. d'eau

- (environ $0,6 \text{ g/m}^2$), on sèche et on expose chaque fois pendant 2 minutes sous un coin à demi-teintes ayant 21 gradations fabriqué par la Société Eastman
20 Kodak Co., dont l'écart de densité est compris entre 0,05 et 3,05, avec des accroissements de densité de 0,15 (Kodak, Photographic Step Tablet N° 2).
Comme source lumineuse, on se sert d'une lampe à lumière ponctuelle Xenokop de 8000 W (distance de 72 cm).

- On applique alors par frottement sur les plaques un révélateur
25 constitué par 1,5 p.p. de métasilicate de sodium monohydraté, 0,3 p.p. de polyéthylèneglycol 6000; 0,06 p.p. d'acide lévulique, et 0,03 p.p. d'hydroxyde de strontium octahydraté dans 100 p.p. d'eau, ayant un pH de 11,9 pendant 30 secondes pour l'élimination des emplacements sans image et on rince ensuite à l'eau. Si l'on traite les couches à copier de cette manière, les gradations de
30 coin Kodak entièrement reproduits fournissent une mesure de l'activité d'initiation des initiateurs ou des mélanges d'initiateurs examinés, c'est-à-dire que la photosensibilité pratique est d'autant plus élevée que le nombre de gradations de coin est plus élevé.

- Dans le tableau III, on montre pour les combinaisons d'initiateurs
35 examinées dans chaque cas, le nombre de gradations du coin entièrement repro-

duits, sans tenir compte des gradations de transition subséquentes avec une coloration partielle. Les photosensibilités de deux gradations contigües se distinguent par un facteur $\sqrt{2}$, la gradation 0 correspond à la densité optique 0,05 (absorption propre du matériel de la pellicule).

TABLEAU III

Types d'initiateur :		N° de l'essai	gradation de coin
I	II		
I 9		1	1
I 14		2	1
I 15		3	3
	II 1	4	1
	II 3	5	0
	II 6	6	0
	II 9	7	0
	II 15	8	1
I 9	II 1	9	7
I 9	II 3	10	8
I 9	II 6	11	9
I 9	II 9	12	6
I 9	II 15	13	3
I 14	II 1	14	6
I 14	II 3	15	10
I 14	II 6	16	10
I 14	II 9	17	7
I 14	II 15	18	5
I 15	II 1	19	8
I 15	II 3	20	8
I 15	II 6	21	8
I 15	II 9	22	9
I 15	II 15	23	4

Exemple 2

Cet exemple montre l'influence de différents composés de formule II sur un composé défini de formule I (I 18).

On dissout :

5 140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 15 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire moyen de 43.000 et un indice d'acide de 86,

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane, et

10 1,5 p.p. d'un colorant azotique bleu obtenu par copulation du sel de 2,4-dinitro 6-chloro-benzènediazonium avec la 2-méthoxy 5-acétylamino N-cyano-éthyl-N-hydroxyéthylaniline dans

1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

A une série de telles solutions, on ajoute soit 5,0 p.p. d'un seul initiateur, soit 5,0 p.p. d'un mélange de 2,5 p.p. du composé de formule I 18 et 15 de 2,5 p.p. de différents composés de formule II.

On filtre les solutions et on les projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques (100 tours/min), sur une feuille en aluminium rendue rugueuse par voie électrochimique et anodisée.

Après le séchage, on revêt les échantillons de plaque d'une solution de :

3,5 p.p. d'alcool polyvinylique et

1,0 p.p. de lauryl-éther-sulfate de sodium dans

96,5 p.p. d'eau,

qui présente une viscosité d'environ 16 cP et on sèche. Le traitement ultérieur a lieu comme décrit dans l'exemple 1. Le tableau IV donne la photosensibilité relative des échantillons ainsi obtenus.

Tableau IV

	Types d'initiateur		N° de l'essai	gradations de coin
	I	II		
30	1 18		24	1
		11 14	25	0
		11 11	26	0
		11 2	27	aucune image
		11 15	28	0
35		11 12	29	0

Tableau IV (suite)

Types d'initiateurs		N° de l'essai	gradations de coin
I	II		
5	11 13	30	0
	11 6	31	0
	1 18	32	7
	1 18	33	4
	1 18	34	12
10	1 18	35	8
	1 18	36	5
	1 18	37	6
	1 18	38	11
	11 6		

Exemple 3

15 Cet exemple sert à montrer l'influence d'un seul composé initiateur de formule II sur différents composés initiateurs de formule I.

L'essai est effectué de manière entièrement analogue à l'exemple 2. Comme initiateurs de formule I, on utilise différents composés, comme initiateurs de formule II, on se sert du composé II 1.

20 Les résultats sont indiqués dans le tableau V.

TABLEAU V

Types d'initiateur		N° de l'essai	gradations de coin
I	II		
25	1 1	39	1
	1 9	40	5
	1 17	41	4
	1 18	42	1
	1 28	43	0
30		44	1
	1 1	45	10
	1 9	46	12
	1 17	47	12
	1 18	48	11
	1 28	49	8
	11 1		

Exemple 4

Cet exemple montre les limites dans lesquelles on peut faire varier le rapport de mélange des deux composants du système des initiateurs, sans que l'on perde l'effet de synergie.

5

On dissout :

140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 15 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire approximatif moyen de 43.000,

10

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane et

1,5 p.p. du colorant bleu décrit dans l'exemple 2, dans

1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

A une série de telles solutions, on ajoute chaque fois 5,0 p.p. de l'initiateur I 1 ou de l'initiateur II 1, ou

5,0 p.p. de mélanges de ces deux initiateurs.

15

L'essai est effectué de manière entièrement analogues aux exemples 2 et 3. Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau VI.

Tableau VI

	Types d'initiateur		N° de l'essai	Gradations de coin
	I 1	II 1		
20	5,0 p.p.		39	1
	4,0 p.p.	1,0 p.p.	50	8
	3,0 p.p.	2,0 p.p.	51	9
	2,5 p.p.	2,5 p.p.	45	10
	2,0 p.p.	3,0 p.p.	52	11
	1,0 p.p.	4,0 p.p.	53	10
25	0,5 p.p.	4,5 p.p.	54	9
	0,25 p.p.	4,75 p.p.	55	8
		5,0 p.p.	44	1

Exemple 5

30

Dans cet exemple on compare des composés de formule I portant des substituants différents en position 10.

On dissout :

140,0 p.p. d'un copolymère formé de 87,5 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 12,5 p.p. d'acide méthacrylique ayant un poids moléculaire

35

moyen de 35.000;

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyléthane et
1,0 p.p. du colorant bleu décrit dans l'exemple 2,

dans

1400,0 p.p. de monoéthyléther d'éthylèneglycol.

5 A une série de ces solutions, on ajoute :

5,0 parties en poids d'un seul initiateur ou chaque fois

2,5 parties en poids de deux initiateurs.

L'évaluation a lieu comme indiqué à l'exemple 1. Les résultats sont réunis dans le tableau VII.

10

Tableau VII

Types d'initiateur		N° de l'essai	Gradations de coin
I	II		
1 18		56	1
1 18	11 1	57	9
15 1 29		58	aucune image
1 29	11 1	59	4
1 31		60	1
1 31	11 1	61	6
	11 1	62	1

20 Exemple 6

Cet exemple montre que l'effet de synergie des systèmes d'initiateurs conformes à l'invention agit pleinement même dans des matières à copier photosensibles, contenant des composés polyinsaturés de poids moléculaire élevé.

25 On prépare différentes solutions à partir de 360,0 p.p. de prépolymérisat d'isophthalate de diallyle et 90,0 p.p. de triacrylate de pentaérythrite dans 2900,0 p.p. de 2-méthyl 2-méthoxypentanone-4.

30 On ajoute aux solutions individuelles soit 16,0 p.p. d'un seul initiateur, soit 8,0 p.p. de chacun des deux initiateurs de formule I et de formule II à utiliser en mélange et on agite, jusqu'à ce que les substances solides se soient dissoutes. On filtre les solutions et on les projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques à 100 tours/minutes sur une feuille en aluminium rendue rugueuse par voie mécanique. Après séchage pendant 15 minutes à 50°C, on les expose sous un coin gris à demi-teintes ayant 21 gradations (Kodak Photographic Step Tablet

n° 2) à une lampe à lumière ponctuelle à xénon de 8000 W à une distance de 72 cm dans un cadre copieur à vide.

Après l'exposition, on traite les échantillons pendant 60 secondes dans un bain de 1, 1, 1-trichloréthane et ensuite on les arrose avec du solvant pur. On traite ensuite la plaque pendant 45 secondes avec le liquide d'attaque chimique décrit dans la demande de brevet allemand OS n° 1.940.280, en utilisant un tampon en peluche, le liquide d'attaque chimique étant formé de :

- 80,0 p.v. de gomme arabique (14° Bé)
- 12,0 p.v. d'acide phosphorique (à 85 %)
- 0,2 p.v. de HF (50 %)
- 0,5 p.v. de H_2O_2 (à 30 %), et
- 7,3 p.v. d'eau.

On enduit ensuite les emplacements en image d'encre grasse.

La comparaison des photosensibilités relatives a lieu d'une manière exactement identique à l'exemple I.

Les résultats de l'évaluation sont indiqués dans le tableau VIII.

Tableau VIII

Type d'initiateur		N° de l'essai	Gradations de coin
I	II		
20	11 1 (8,0 p.p.)	63	8
	11 1 (16,0 p.p.)	64	8
	1 2	65	4
	1 2	66	13
	1 4	67	7
25	1 4	68	14
	1 6	69	6
	1 6	70	15
	1 7	71	5
	1 7	72	13
30	1 8	73	8
	1 8	74	13
	1 9	75	8
	1 9	76	15
	1 12	77	3
35	1 12	78	14

Tableau VIII (suite)

Type d'initiateurs		N° de l'essai	Gradations en coin
I	II		
	1 13	79	3
5	1 13	80	13
	1 15	81	8
	1 15	82	15
	1 16	83	7
	1 16	84	16
10	1 17	85	7
	1 17	86	15
	1 24	87	3
	1 24	88	13
	1 29	89	3
15	1 29	90	13
	1 30	91	1
	1 30	92	14
	1 33	93	6
	1 33	94	16

20 Exemple 7

On filtre la solution décrite dans l'essai n° 32, tableau IV

formée de :

140,0 p.p. d'un copolymère de 85 p.p. de méthacrylate de méthyl-

le et de

25 15 p.p. d'acide méthacrylique,

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane,

1,5 p.p. de colorant bleu décrit dans l'exemple 2,

2,5 p.p. du composé I 18 et

2,5 p.p. du composé II 14 dans

30 1400,0 p.p. du monoéthyléther d'éthylène-glycol,

et on la projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques à 100 tours/minute sur une feuille en aluminium rendue rugueuse par voie électrochimique et anodisée. Après le séchage de la plaque revêtue dans une étuve de séchage à circulation d'air, on revêt celle-ci de la solution décrite à l'exemple 2, formée

d'alcool polyvinylique et de lauryl-éther-sulfate de sodium dans de l'eau et on sèche à nouveau.

Après exposition de la plaque dans un dispositif d'exposition à xénon de 8 kW (distance de 72 cm) sous un modèle négatif, on développe la plaque, au moyen d'un tampon à peluche, avec la solution de révélateur alcalin, décrite à l'exemple 1, formée de métasilicate de sodium, de polyéthylèneglycol 6000, d'acide lévulique et d'hydroxyde de strontium dans de l'eau. Après essuyage avec une solution d'acide phosphorique à 1 %, on encrè les emplacements à image avec une encre grasse.

Au moyen de cette forme d'impression planographique, on imprime plusieurs dizaines de milliers d'exemplaires impeccables sur une presse offset.

Exemple 8

On filtre une solution de :

140,0 p.p. d'un copolymère formé de 85 p.p. de méthacrylate de méthyle et de 15 p.p. d'acide méthacrylique ($PM \approx 43.000$)

140,0 p.p. de triacrylate de triméthyloléthane,

1,6 p.p. du colorant bleu décrit à l'exemple 2,

2,5 p.p. du composé I 9, et

2,5 p.p. du composé II 2 dans

1400,0 p.p. du monoéthyléther d'éthylèneglycol et

on projette au moyen d'une centrifugeuse à plaques sur la surface en chrome d'une plaque en laiton à chromage mat et on sèche ensuite la plaque.

On revêt ensuite la plaque de la solution décrite à l'exemple 2 d'alcool polyvinylique et de lauryl-éther-sulfate de sodium dans de l'eau et on sèche à nouveau.

Après une exposition pendant 2 minutes sous un modèle positif dans un cadre de copieur (lampe à lumière ponctuelle à xénon de 8 kW, distance de 72 cm), on développe avec la solution de révélateur aqueuse alcaline décrite à l'exemple 1, par essuyage au moyen d'un tampon en peluche.

On élimine ensuite pendant 2 minutes la couche de chrome au moyen d'un liquide d'attaque chimique pour le chrome qu'on trouve dans le commerce, contenant 42,4 % de $CaCl_2$, 9,8 % de $ZnCl_2$ et 10,8 % de HCl et 37 % de H_2O . Après rinçage à l'eau, on élimine la couche à copier par immersion dans de l'acétone et on traite l'image par une encre grasse après l'avoir encore une fois rincée et puis essuyée avec de l'acide phosphorique dilué à 1 %.

On obtient une plaque d'impression planographique impeccable à plusieurs métaux, permettant l'obtention d'un nombre de tirages très élevé.

Exemple 9

5 12) on décrit la préparation d'un composé photoréticulable formé d'un polymère de méthylvinyléther/anhydride maléique) et d'allylamine.

On dissout :

600,0 p.p. de ce polymérisat,

100,0 p.p. de triacrylate de triméthylidéthane

10 8,0 p.p. du composé I 1 et

8,0 p.p. du composé II 1 dans

1400,0 p.p. de méthyléthylcétone,

on dépose sur un tissu en nylon (environ 80 mailles/cm) et on sèche. Après 4 minutes d'exposition du tissu revêtu de manière à former une image, sous
15 un modèle positif au moyen d'une lampe à xénon de 8 kW à une distance de 72 cm, on développe l'image dans l'acétone. On obtient un patron sérigraphique utilisable.

Exemple 10

On prépare une solution de revêtement formée de :

20 400,0 p.p. d'un copolymérisat de styrène/anhydride maléique,

200,0 p.p. d'un copolymérisat d' α -méthylstyrène/vinyltoluène,

25,0 p.p. d'un polyvinylbutyral ayant un poids moléculaire moyen compris entre 30.000 et 35.000,

500,0 p.p. de triacrylate de triméthylolpropane,

25 1,0 p.p. du composé I 1

4,0 p.p. du composé II 1 dans

2000,0 p.p. de méthyléthylcétone et

200,0 p.p. du monoéthyléther d'éthylène glycol,

et on filtre.

30 On revêt de cette solution une feuille en cuivre d'une épaisseur de 35 microns doublant un papier en résine phénolique. Après séchage, on applique sur la couche un revêtement en alcool polyvinylique de 1 à 2 microns d'épaisseur.

On expose la plaque en cuivre revêtue sous un modèle négatif
35 d'une image de montage pendant 2 minutes au moyen d'une lampe à xénon de

8 kW, on développe ensuite avec le révélateur aqueux alcalin mentionné à l'exemple 1 et on soumet finalement à une attaque chimique à 50°C au moyen d'une solution de FeCl_3 dans de l'eau.

- Le cuivre est alors éliminé aux emplacements dénudés et il en résulte une plaque conductrice comme on l'utilise dans l'industrie électrique.

Exemple 11

On dissout :

- 700,0 p.p. d'un terpolymère formé de 25 p.p. d'acide méthacrylique, 62,5 p.p. de méthacrylate de n-hexyle et de 12,5 p.p. de méthacrylate de méthyle comme liant,

- 560,0 p.p. d'un monomère comme décrit dans l'exemple 1 de la demande de brevet allemand OS n° 2.064.079 (produit de réaction de diisocyanate de 2,2,4-triméthyl-hexaméthylène avec le méthacrylate de β -hydroxyéthyle).

- 15 15,0 p.p. de diméthacrylate de triéthylèneglycol,
2,0 p.p. du colorant bleu décrit dans l'exemple 2,
5,0 p.p. du composé I 28, et
5,0 p.p. du composé II 6, dans
2500,0 p.p. de méthyléthylcétone, et

- 20 200,0 p.p. d'acool éthylique.

On filtre la solution et on en revêt une feuille de support en téréphthalate de polyéthylène de telle manière que le poids sec de la couche soit de 32 g/m^2 .

- On applique la feuille revêtue au moyen d'un dispositif de laminage qu'on trouve dans le commerce sur la surface en cuivre d'un stratifié de cuivre-papier dur.

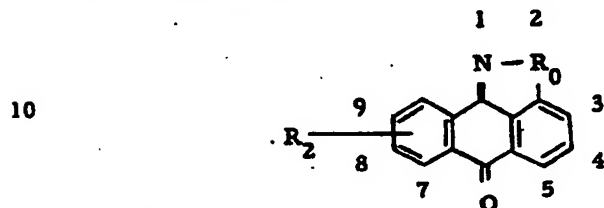
- Après exposition pendant 2 minutes du stratifié sous un modèle positif d'une image de montage (lampe à xénon, 8 kW), on élimine la feuille de protection et on développe l'image de circuit dans une solution de carbonate de sodium à 0,8 %.

On renforce ensuite par voie galvanique les voies conductrices en cuivre et on les munit ensuite selon cette même technique d'un revêtement en plomb-étain.

- On élimine la couche résistante par immersion dans de l'acétone.
35 Par élimination du cuivre sans revêtement dans une solution de FeCl_3 , on termine la fabrication photomécanique de la plaque conductrice.

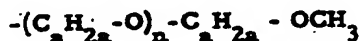
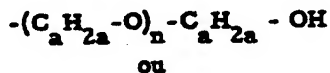
REVENDICATIONS

1. Matière à copier photosensible contenant au moins un liant polymère, au moins un composé à insaturation éthylénique ayant au moins deux doubles liaisons polymérisables par addition et un système de photo-initiateurs, caractérisé en ce que le système de photo-initiateurs utilisé est
- 5 constitué par au moins deux composants a et b, a étant au moins un composé de formule générale :



dans laquelle :

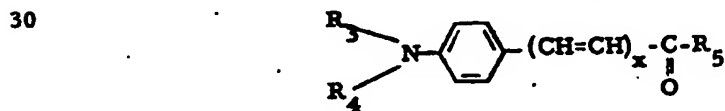
- R_0 représente O, S ou NR_1 et
- 15 R_1 est un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, non substitué ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un radical hydrocarboné saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, substitué par un groupe hydroxyle, alcoyle, alcoylocarbonyle, acyle, acyloxy et/ou un atome d'halogène, un groupe aralkyle ayant de 7 à 10 atomes de carbone, un groupe acyle ayant
- 20 de 2 à 18 atomes de carbone, ou un groupe polyalkylène-oxyde de formule générale :



- 25 dans laquelle a est un nombre compris entre 2 et 4, et n un nombre compris entre 1 et 10, et

R_2 est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, ou un atome d'halogène, et

b au moins un composé de formule générale :



dans laquelle :

- R_3 est un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,
- 35 R_4 est un atome alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et

R_5 est de l'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe alcoyle dont le groupe alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone ou un groupe dialcoylaminostyryle, et

5 x est égal à 0 ou 1.

2. Matière à copier photosensible selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport en poids des composés de formule I et II est compris entre 2:98 et 98:2.

10 3. Matière à copier photosensible selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle est présente sous forme d'une couche photosensible sur un support.

4. Matière à copier photosensible selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle se trouve sous forme d'une solution dans un solvant.

PATENT SPECIFICATION

(11) 1 576 217

1 576 217

- (21) Application No. 54129/76 (22) Filed 24 Dec. 1976
 (31) Convention Application No. 2 558 813
 (32) Filed 27 Dec. 1975 in
 (33) Fed. Rep. of Germany (DE)
 (44) Complete Specification published 1 Oct. 1980
 (51) INT. CL³ C08F 2/50; G03C 1/68, 1/71
 (52) Index at acceptance
 C3P 402 408 414 504 510 528 538 540 544 546 HL
 G2C 1A1 1D3D 1E1F 1G1 1G3 1G5 1G7 1GX C6A



(54) LIGHT-SENSITIVE COMPOSITIONS

(71) We, HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, a Body Corporate organised according to the laws of the Federal Republic of Germany, of 6230 Frankfurt/Main 80, Federal Republic of Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to light-sensitive compositions which may be supplied either in the form of solid layers or as liquid preparations and which comprise at least one ethylenically unsaturated polymerizable compound and a photoinitiator system and, optionally, at least one polymeric binder.

Within the term "ethylenically unsaturated polymerizable compounds" there are included low molecular weight polyfunctional monomers capable of addition polymerization and polyunsaturated high molecular weight compounds that can be photocrosslinked.

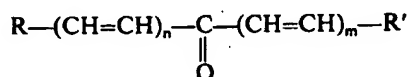
Substances belonging to the most varied classes of compounds have been proposed as photoinitiators for the photopolymerization of unsaturated compounds. It has been proposed to use as photoinitiators, for example, chalcones, aromatic ketones or diketones, multi-nuclear quinones of the anthraquinone or phenanthrenequinone type, benzanthrone derivatives or aza-benzanthrone derivatives, aromatic nitro compounds, heterocyclic six-membered compounds, such as acridines, phenazines, quinoxalines, quinazolines, pyrylium compounds and thia-pyrylium compounds, heterocyclic five-membered compounds, e.g. benzthiozoles, benzoxazole, or benzimidazoles, and organic dyestuffs, e.g. eosin, methylene blue or fuchsine.

Due to their molecular structure, these photoinitiators very often can be used only for particular layers and substantially lose their effectiveness when used in other polymerizable compositions.

In many cases, it is necessary to use a considerable quantity of the initiator in order to achieve high cross-linking densities, and in these cases the applicability of the initiator is limited by its solubility in the light-sensitive compositions.

Lack of compatibility is frequently observed when the copying composition is subjected to substantial variations in temperature under unfavorable conditions of storage or transport. Under these conditions, exudation and/or crystallization of the photoinitiator may occur, which result in a loss of light-sensitivity, sometimes considerably impair the adhesion of the light-sensitive layer to a support therefor and substantially detract from the shelf-life of the copying composition.

It has been proposed in German Offenlegungsschrift No. 2 060 575, to use unsaturated ketones of the type

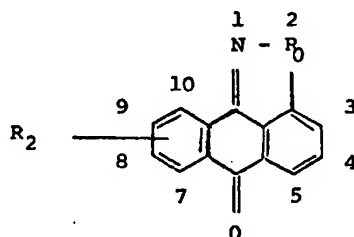


as photoinitiators in compositions containing monomers with vinyl or vinylidene groups. The light-sensitivity of layers containing only such compounds is not really satisfactory, even if relatively large quantities of photoinitiator are used nor does their use in combination with special compounds known to be suitable photoconductors from German Patent No. 1 137 625, e.g. appropriately substituted multi-nuclear heterocyclic compounds having groups displaying an electron-donor

effect, meet the demands for high light-sensitivity combined with high cross-linking density made on photoresist materials which must be resistant to corrosive electroplating baths.

It is the object of the present invention to provide a photoinitiator system of good compatibility with the other ingredients of the light-sensitive compositions, which is especially suitable for the photopolymerization of low molecular weight monomeric acrylates and alkylacrylates, and which imparts to the composition good light-sensitivity in combination with a high cross-linking density.

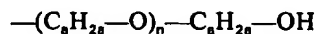
The present invention provides a light-sensitive composition comprising at least one liquid or solid ethylenically unsaturated compound having at least two, preferably terminal, double bonds capable of addition polymerization, other than a compound of the formula II, and a photoinitiator system comprising at least one compound of the general Formula I



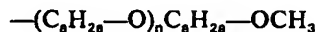
wherein

R_0 is O, S, or NR_1 ,

R_1 denotes hydrogen, a saturated or unsaturated unsubstituted hydrocarbon radical with 1 to 6 carbon atoms, an aminocarbonyl group with from 2 to 11 carbon atoms, an aralkyl group with 7 to 10 carbon atoms, an acyl group with 2 to 18 carbon atoms, an amidomethylene group or a polyalkyleneoxide group of the general formula

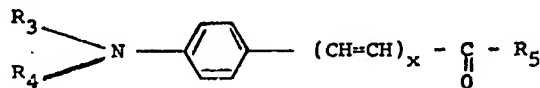


or the general formula



wherein $a=2$ to 4 and $n=1$ to 10, or a saturated or unsaturated hydrocarbon radical with 1 to 6 carbon atoms which is substituted by hydroxyl, alkoxy, alkoxy carbonyl, acyl, acyloxy, and/or halogen,

R_2 is hydrogen, an alkoxy group, an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms, or halogen, and at least one compound of the general Formula II



wherein

R_3 is an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms,

R_4 is an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms, and

R_5 is hydrogen, an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms, an alkoxy group in which the alkyl group has 1 to 4 carbon atoms, an aryl group with 6 to 12 carbon atoms, or a dialkyl amino styryl group, and wherein

x is 0 or 1, and, optionally, at least one polymeric binder.

The compounds corresponding to the 6-oxo-anthra(1,9-cd)pyrazole-2(6H) type (Formula I; $R_0=NR_1$) are advantageously substituted in the 2-position ($=R_1$) by hydrogen, unsubstituted alkyl groups with 1 to 6, preferably 2 to 4 carbon atoms, hydroxyl, alkoxy, alkoxy carbonyl preferably ethoxy carbonyl, acyl or halogen, preferably chlorine or bromine, or by substituted alkyl groups with 1 to 6, preferably 2 to 2 carbon atoms, the numbers 1 to 6 designating the number of carbon atoms arranged in a straight chain in the substituted alkyl group.

Further suitable substituents in the 2-position are: the allyl group, an aralkyl group with 7 to 10 carbon atoms, preferably benzyl or toluy, or an acyl group with 2 to 18 carbon atoms. Among the acyl groups, acetyl to stearyl, benzoyl, methoxybenzoyl, ethoxy benzoyl, methyl benzoyl, benzsulfonyl, or tosyl are preferred.

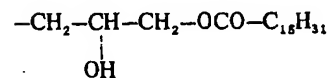
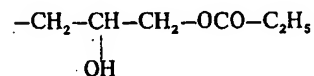
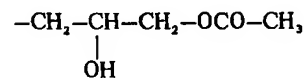
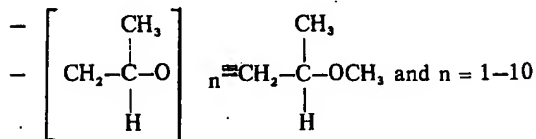
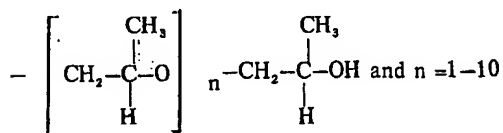
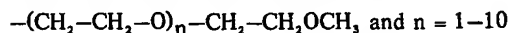
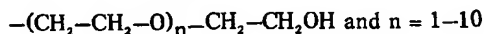
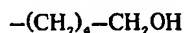
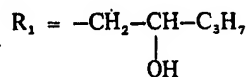
The substituent R_2 in the six-membered ring of the basic anthracene structure (Formula I; $R_0=O, S, NR_1$) may be in the 7, 8, 9, or 10-position, preferably in the 10-position, and may be hydrogen, halogen, preferably chlorine or bromine, or alkoxy, preferably methoxy or ethoxy, or alkyl with 1 to 6 carbon atoms, preferably methyl or ethyl.

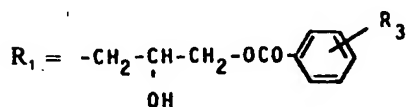
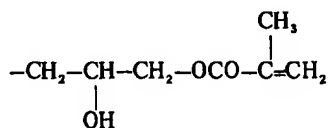
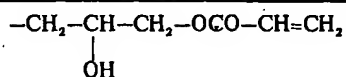
Suitable substituents for R_3 and R_4 in compounds of the type of Formula II are lower unsubstituted alkyl groups with 1 to 6, preferably 1 to 4 carbon atoms, which may be arranged in a straight chain or branched; R_3 and R_4 may be the same or different.

The substituent in R_5 may be hydrogen, a lower alkyl group with 1 to 6, preferably 1 to 4 carbon atoms, an alkoxy group, preferably methoxy, ethoxy, isopropoxy, propoxy or butoxy, an unsubstituted aryl group with 6 to 12 carbon atoms, preferably phenyl, or a substituted aryl group, preferably tolyl, dialkylaminophenyl, or anisyl, or a dialkylamino styryl group.

As indicated above, x may be 0 or 1, but is preferably 0.

Compounds corresponding to the Formula I, wherein R_0 stands for $N-R_1$, may contain, for example, any of the following groups as substituents in the 2-position:





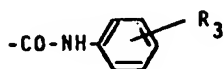
wherein $R_3 = \text{H},$

$\text{OCH}_3,$

$\text{OC}_2\text{H}_5,$

$\text{CH}_3 \text{ to } \text{C}_4\text{H}_9,$

halogen

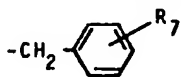


5

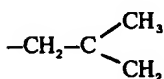
$\text{—CO—NH—}R_4$ wherein $R_4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 \text{ to } \text{C}_9\text{H}_{19},$

5

$\text{—CH}_2\text{—CO—NR}_5R_6$ wherein $R_5; R_6 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5,$



wherein $R_7 = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{halogen}$

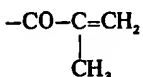


$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—}R_8$ and $R_8 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

10

—CO—CH=CH_2

10



—CO—CF_3

$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—}R_9$

$\text{—CH}_2\text{—CO—}R_9$ and $R_9 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5 \text{ to } \text{C}_6\text{H}_{13}$

15

and wherein

15

$R_2 = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5 \text{ or } \text{Cl}$

The following Tables I and II list preferred compounds of the Formulae I and II, respectively:—

TABLE I

No. of the Compound	Substituent R_0	Substituent R_1	Substituent R_2
I 1	O	—	H
I 2	S	—	H
I 3	NR_1	H	H

TABLE I — Continued.

No. of the Compound	Substituent R_0	Substituent R_1	Substituent R_2
I 4	NR_1	$CO-C_6H_5$	H
I 5	NR_1	$CO-C_6H_4\cdot p-OCH_3$	H
I 6	NR_1	$CO-C_{17}H_{35}$	H
I 7	NR_1	$CO-C_7H_{15}$	H
I 8	NR_1	$CO-C_3H_7$	H
I 9	NR_1	$CO-C_2H_5$	H
I 10	NR_1	$CO-CH_3$	H
I 11	NR_1	$SO_2-C_6H_4\cdot p-CH_3$	H
I 12	NR_1	$n-C_4H_9$	H
I 13	NR_1	$i-C_4H_9$	H
I 14	NR_1	Allyl	H
I 15	NR_1	Benzyl	H
I 16	NR_1	$CH_2-COOC_2H_5$	H
I 17	NR_1	$CH_2-CO-C_6H_5$	H
I 18	NR_1	$CH_2CH(OH)CH_2CH_3$	H
I 19	NR_1	H	OC_2H_5
I 20	NR_1	$CO-C_6H_5$	OC_2H_5
I 21	NR_1	$CO-C_6H_4\cdot p-OCH_3$	OC_2H_5
I 22	NR_1	$CO-C_{17}H_{35}$	OC_2H_5
I 23	NR_1	$CO-C_7H_{15}$	OC_2H_5
I 24	NR_1	$CO-C_2H_5$	OC_2H_5
I 25	NR_1	$CO-CH_3$	OC_2H_5
I 26	NR_1	Benzyl	OC_2H_5
I 27	NR_1	$CH_2-CO-O-C_2H_5$	OC_2H_5
I 28	NR_1	$CH_2-CO-C_6H_5$	OC_2H_5
I 29	NR_1	$CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3$	OC_2H_5
I 30	NR_1	H	Cl
I 31	NR_1	$CH_2-CH(OH)CH_2CH_3$	Cl
I 32	NR_1	$CH_2-CH(OH)-CH_2Cl$	Cl
I 33	NR_1	$CO-CH_3$	Cl

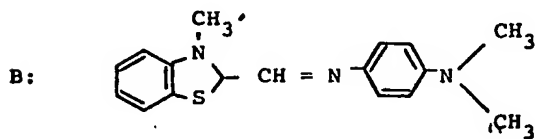
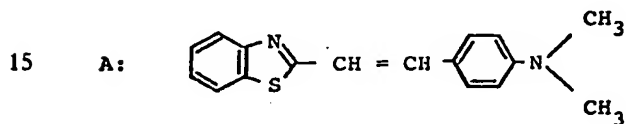
TABLE II

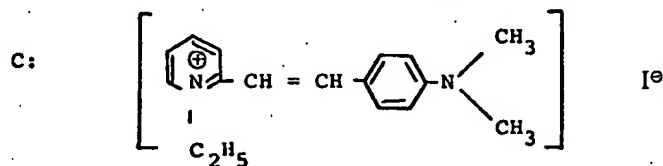
No. of the Compound	Substituents		Substituent R ₅	x
	R ₃	R ₄		
II 1	CH ₃	CH ₃	p-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	0
II 2	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	0
II 3	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₃	0
II 4	CH ₃	CH ₃	O-i-C ₃ H ₇	0
II 5	CH ₃	CH ₃	OC ₄ H ₉	0
II 6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0
II 7	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0
II 8	CH ₃	CH ₃	i-C ₃ H ₇	0
II 9	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	0
II 10	CH ₃	CH ₃	H	0
II 11	CH ₃	CH ₃	CH=CH—C ₆ H ₄ -p-N(CH ₃) ₂	1
II 12	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	1
II 13	CH ₃	CH ₃	p-C ₆ H ₄ OCH ₃	1
II 14	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	0
II 15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	p-C ₆ H ₄ —N—(C ₂ H ₅) ₂	0

Surprisingly, it has been found that, by combining a compound of the Formula I with a compound of the Formula II a light-sensitivity is achieved which in some cases exceeds the sum of the individual effects of the components used by one order of magnitude or more, as expressed, e.g., by the number of fully reproduced steps of a step wedge. That is to say that, in some cases, a synergistic effect is in operation.

Although all compounds of Formula II contain a p-dialkylaminophenyl group, the presence of this group is not alone sufficient to predict a synergistic effect for compounds of this type.

This is demonstrated by the fact, that the compound I 18, for example, does not form a synergistic photoinitiator combination with the following compounds A, B or C. The effectiveness of the compound I 18 is either not increased by these compounds (A, B), or is even reduced (C):





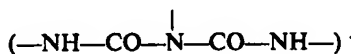
Thus, the marked increase in the photoinitiator effect of the compounds of the Formula I when combined with compounds of Formula II is the more surprising.

The synergistic effect is very pronounced at all mixing ratios, as can be clearly seen from Example 4 below.

The proportions by weight of the compounds of Formula I and Formula II used according to the invention may vary within wide limits and preferably range from 2:98 to 98:2. Proportions between 80:20 and 20:80 are more preferred, and within these limits proportions from 40:60 to 60:40.

Examples of suitable polymerisable compounds are, for example, acrylic and methacrylic acid esters, especially the commercially available ones, for example those of diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, polyethylene glycol, trimethylolethane and trimethylolpropane; diglycerol diacrylate, guaiacol glycerol ether diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 2,2-dimethylol butanol-(3)-diacrylate, unsaturated pentaerythritol esters, as described in U.S. Patent 3,261,686, reaction products of trimethylol-propane, alkylene oxide and acrylic acids or methacrylic acids in accordance with U.S. Patent No. 3,380,831, and acrylates and methacrylates of polyesters containing hydroxy groups. The latter compounds and other compounds suitable for use in the compositions are described in, for example, U.S. Patents Nos. 2,760,863 and 3,060,023.

The compounds containing urethane groups described in German Offenlegungsschrift No. 2,064,079 and the biuret-group



containing compounds described in German Offenlegungsschrift No. 2,361,041 are also examples of suitable polymerisable compounds.

As will be appreciated the present invention is not limited to the use of specific polymerizable compounds; all that is necessary is that the compound be at least twice ethylenically unsaturated and capable of addition polymerization or be a polyunsaturated, high molecular weight compound that is either capable of being photocrosslinked, or capable of addition polymerization with a low molecular weight compound. The following polyunsaturated compounds, for example, are suitable for use in light-sensitive compositions:

Polyvinyl cinnamates and prepolymers of unsaturated esters, e.g. the prepolymer of diallyl isophthalate, or the polymeric allyl imides described in German Offenlegungsschrift No. 2,203,732, and the polyvinyl acetals containing extralinear vinylidene groups according to U.S. Patent No. 2,902,710.

The polymerisable compounds preferably contain small amounts (e.g. 50 to 100 ppm) of an inhibitor in order to prevent thermally induced polymerization.

If the copying compositions according to the invention are to survive extreme conditions of storage without deterioration, the quantity of inhibitor may be increased to about 1 per cent, calculated on the weight of the polymerisable compound used.

The following compounds may, for example, be used as thermal inhibitors: p-Methoxyphenyl, hydroquinone, alkyl-substituted or aryl-substituted quinones and hydroquinones, tertiary butyl catechol, pyrogallol, copper resinate, naphthyl amine, β -naphthol, copper-(I)-chloride, 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol, phenothiazine, pyridine, nitrobenzene, and dinitrobenzene; p-toluquinone, chloroanil and thiazine dyestuffs, for example Thionine Blue G.

The light-sensitive compositions optionally comprise one or more binders, and normally will do so when the polymerisable compound is a liquid, for example solvent-soluble polyamides, polyvinyl acetates, polymethyl(meth)-acrylates, polyvinyl butyrals, cellulose ethers or cellulose esters, polyalkylene ethers, condensation polymers of glycols with dibasic acids, copolymers of styrene and maleic anhydride which are soluble or at least swellable or softenable in alkaline solutions, copolymers of ethylene and maleic anhydride or of alkyl methacrylates

and methacrylic acid, for example as described in German Offenlegungsschrift No. 2,064,080, terpolymers of styrene, alkylmethacrylates, and methacrylic acid, for example as described in German Offenlegungsschrift No. 2,363,806, copolymers of methyl methacrylate and N-(p-toluene-sulfonyl)-carbamic acid-(β -methacryloxy)-ethylester, for example as described in German Offenlegungsschrift No. 2,027,466, further maleate resins, terpenphenol resins, and others.

Aqueous alkaline developers are preferably used for development and, therefore, binders are preferred which are either alkali-soluble or softenable in aqueous alkaline solutions. Examples of such binders are copolymers of styrene and maleic anhydride and copolymers of alkyl methacrylate and methacrylic acid, terpolymers of styrene, alkyl methacrylate and methacrylic acid, maleic resins, and the copolymers described in German Offenlegungsschrift No. 2,205,046.

Further, plasticizers, adhesion promoters, hydrogen donors, oxygen absorbants, dyestuffs, pigments, color couplers, UV-absorbing substances and sensitometric regulators, for example, may be included in the compositions of the invention.

The type and quantity of these additives are determined by the field of application for which the copying composition is destined. Further, care must be taken that the substances added do not absorb an undue proportion of the actinic light required for the initiating process and thus reduce the practical light-sensitivity of the copying composition.

Suitable plasticizers are, for example, dibutyl phthalate, diisooctyl adipate, nitrate esters, alkyl and aryl phosphate esters, chlorinated paraffines, glycols and aliphatic polyols. If good storability at high atmospheric moisture is to be ensured, water-insoluble plasticizers are preferably used.

Adhesion promoters are preferably added in cases where the light-sensitive copying compositions are to be exposed to extreme stress, for example when they are to be used as photoresist materials. The following adhesion promoters have been found to be advantageous in such cases:— monomeric or polymeric organic silanes, nitrogen-containing heterocyclic compounds, for example those described in U.S. Patents No. 3,645,722, No. 3,622,234 and No. 3,827,908, heterocyclic mercaptans, for example those described in German Offenlegungsschrift No. 2,028,773, mercapto alkanic acid anilides, for example those described in German Offenlegungsschrift No. 2,448,821, and mercapto alkanic acid esters, for example those described in German Offenlegungsschrift No. 2,448,850.

Suitable hydrogen donors are, for example, substances containing aliphatic ether groups or cyclic β -di-carbonyl compounds. In some cases, the binder or the polymerizable substance may be capable of effecting this function, provided it contains a labile hydrogen atom.

Further, the compositions of the invention may comprise dyestuffs and/or pigments, which may be added in order to enhance the contrast or to solidify the layer. Suitable dyestuffs are described, for example, in U.S. Patents Nos. 3,218,167 and 3,884,693.

The light-sensitive copying compositions of the invention may further contain U.V. absorbers serving as anti-halation filters. Suitable non-coloring substances are described, for example, in German Offenlegungsschrift No. 2,243,182.

The following proportions of various components of the light-sensitive copying compositions are preferred, the percentages being by weight and being calculated on the total solids content of the compositions:

50	binder:	15—99 per cent	50
	monomer:	1—75 per cent	
	photoinitiator mixture:	0.1—10 per cent	
	hydrogen donor:	0.5—10 per cent	
	plasticizer:	0.0—15 per cent	
55	adhesion promoter:	0.0—15 per cent	55
	dyestuff or pigment:	0.0—30 per cent.	

For commercial purposes, the light-sensitive copying compositions may be supplied in the form of solutions or dispersions, i.e. as so-called photoresist lacquers, which the customer himself applies to a particular support — this being the usual procedure, for example, for chemical milling, for the preparation of printed circuits or stencils, or for making printing plates and screen printing stencils — followed by drying, imagewise exposure and development. In this case, the ingredients of the light-sensitive copying composition are dissolved in a suitable solvent. Suitable solvents are, for example, alcohols, ketones, esters, ethers, amides and hydrocarbons. The partial ethers of glycols or of keto-alcohols have proved to be particularly favorable solvents but the choice of solvent is substantially determined by the binder, if any, present in the composition.

Alternatively, the light-sensitive copying compositions may be marketed in the form of a solid photopolymerizable layer disposed on a support and may be used as such for the preparation of, for example, printing forms, relief images, etch resists, stencils, matrices, screen printing forms or single copies. A particularly important application is as storable pre-sensitized printing plates processable into planographic, relief or intaglio printing formes.

The supports are coated with the compositions from appropriate organic solvents or solvent mixtures, using, for example, casting, spraying or immersion processes. Suitable supports comprise, for example, magnesium, zinc, copper, mechanically, chemically or electrochemically roughened aluminium, anodized aluminium, steel, polyester or acetate films, polyamide, e.g., "Perlon" gauze, the surfaces of which may be subjected to a pre-treatment, where necessary. The support may serve either as the final, permanent, support or as an intermediate support from which the light-sensitive copying composition is transferred, by lamination, onto the workpiece to be processed. If thick photopolymer layers are to be produced, i.e. of a thickness of several tenths of a millimetre, the copying composition may be kneaded without dissolution, for example in a three-roll mill, and then hydraulically pressed onto the support, for example for one minute at a pressure of 30,000 to 50,000 kp and a temperature of 90°C.

If crosslinking is effected solely by polymerization of the ethylenically unsaturated compound(s), it is normally of advantage to protect the light-sensitive copying composition, during exposure, from atmospheric oxygen, because oxygen tends to intercept the radicals forming within the layer and to deactivate them. Such an exclusion of oxygen may be achieved by providing the light-sensitive layer with an oxygen-impermeable barrier layer, as is described, for example, in German Offenlegungsschriften Nos. 1,572,153 and 2,036,585.

If the light-sensitive copying composition contains a high molecular weight compound which is capable of a photochemical crosslinking reaction, so that crosslinking is not exclusively or predominantly caused by, for example, low molecular weight acrylates or alkyl acrylates, no such barrier layer is necessary, because in this case photo-crosslinking results in the desired differentiation between exposed and unexposed areas even in the presence of oxygen.

Material prepared with the light-sensitive copying compositions according to the invention may be used, on the one hand, for the preparation of images on suitable support or receiving sheets, and, on the other hand, for the preparation of relief images which may be used, for example, as printing forms, screens, and photoresists. In addition, it is possible for the light-sensitive copying compositions of the present invention to be used for the preparation of UV-hardening lacquers which may be used for surface protection, or for the preparation of UV-hardening printing inks which do not dry physically and do not cross-link chemically, with formation of cross-connections by oxygen action. Drying is by a photochemical process and thus is particularly fast and ecologically safe.

Printing forms, screens, and etch resists may be prepared from appropriate copying materials according to the invention in the usual manner, e.g. after exposure to actinic light through a suitable original the non-image areas are removed by treatment with suitable solvents, e.g. aqueous alkaline solutions, in which those areas are soluble but in which the image areas, by virtue of their being hardened by the action of the light, are insoluble.

Alternatively, development may be effected by other methods, utilizing other physical differences between the hardened image areas and the unhardened non-image areas, for example differences in their melting points, their stickiness, their adhesiveness or their optical transparency.

The invention is illustrated by some of the following Examples. Other

Examples are included for comparison purposes. Unless otherwise stated, all quantities are by weight.

The relation between parts by weight and parts by volume is the same as that between grams and milliliters.

5	Example 1.	5
	140.0 p.b.w. of a copolymer of 85.8 p.b.w. of methylmethacrylate and 12.5 p.b.w. of methacrylic acid with an average molecular weight of 35,000 and an acid number of 86,	
10	140.0 p.b.w. of pentaerythritol-triacrylate, and	10
	1.5 p.b.w. of tri-[4-(methyl-phenylamino)-phenyl]-methyl acetate	
	are dissolved in	
	1400.0 p.b.w. of ethylene glycol monoethyl ether.	
15	A series of solutions of the above composition are prepared, and in each case either 7.0 p.b.w. of one initiator, or a mixture of 3.5 p.b.w. of an initiator according to Formula I and 3.5 p.b.w. of an initiator according to Formula II are added.	15
	The solutions are filtered and then whirler-coated, at 100 revolutions per minute, onto an electrochemically roughened aluminum foil and dried.	
	After drying, the sample plates are so coated with an aqueous solution containing	
20	2.0 p.b.w. of carboxy methyl cellulose,	20
	1.0 p.b.w. of cane sugar,	
	1.0 p.b.w. of saponin, and	
	0.12 p.b.w. of sorbic acid, in	
25	267.0 p.b.w. of water,	25
	that the dry layer weighs about 0.6 g per square meter. Then each sample is exposed for two minutes under a 21-step half-tone wedge with a density range of 0.05—3.05 and density increments of 0.15 (Kodak*: Photographic Step Tablet No. 2). The light source used is an 8,000 W "Xenokop" spot arc lamp (distance: 72 cm).	
30	For removal of the non-image areas, the plates are wiped over for 30 seconds with a developer having a pH of 11.9 and being composed of:	30
	1.5 p.b.w. of sodium metasilicate nonahydrate,	
	0.3 p.b.w. of polyethylene glycol 6000,	
	0.06 p.b.w. of levulinic acid, and	
35	0.03 p.b.w. of strontium hydroxide octahydrate in	35
	100.0 p.b.w. of water	
	and then rinsed down with water.	
40	If the copying layers are processed in this manner, the fully reproduced steps of the Kodak step wedge are a measure for the starter activity of the initiators or initiator mixtures tested, i.e. the higher the number of steps reproduced, the higher the practical light-sensitivity.	40
45	The following Table III lists the number of fully reproduced steps of the step wedge for each of the initiator combinations tested, adjacent partially colored transition steps being disregarded. The light-sensitivities of two adjacent steps of the step wedge differ by a factor of $\sqrt{2}$. Step 0 of the step wedge corresponds to an optical density of 0.05 (inherent absorption of the film material).	45

* "Kodak is a trade mark

TABLE III

Initiators		Test No.	Number of Steps
Type I	Type II		
I 9		1	1
I 14		2	1
I 15		3	3
	II 1	4	1
	II 3	5	0
	II 6	6	0
	II 9	7	0
	II 15	8	1
I 9	II 1	9	7
I 9	II 3	10	8
I 9	II 6	11	9
I 9	II 9	12	6
I 9	II 15	13	3
I 14	II 1	14	6
I 14	II 3	15	10
I 14	II 6	16	10
I 14	II 9	17	7
I 14	II 15	18	5
I 15	II 1	19	8
I 15	II 3	20	8
I 15	II 6	21	8
I 15	II 9	22	9
I 15	II 15	23	4

Example 2.

This example shows the influence of different compounds of Formula II on a specific compound of Formula I (Compound No. I 18).

- 5 140.0 p.b.w. of a copolymer of 85 p.b.w. of methyl methacrylate and 15 p.b.w. of methacrylic acid with an average molecular weight of 43,000 and an acid number of 86, 5
- 10 140.0 p.b.w. of trimethylol ethane triacrylate, and 10
- 1.5 p.b.w. of a blue azo dyestuff, obtained by coupling 2,4-dinitro-6-chloro-benzene-diazonium salt with 2-methoxy-5-acetylamino-N-cyano-ethyl-N-hydroxy-ethyl aniline,
- are dissolved in
- 1400.0 p.b.w. of ethylene glycol monoethyl ether.
- A series of such solutions are prepared and to each of them either 5.0 p.b.w. of

one initiator, or 2.5 p.b.w. of the initiator corresponding to Formula I 18 and 2.5 p.b.w. of one of the initiators corresponding to Formula II are added.

The solutions are filtered and whirler-coated, at 100 revolutions per minute, onto an electrochemically roughened and anodized aluminum foil.

- 5 The dried samples are coated with a solution of 5
 3.5 p.b.w. of polyvinyl alcohol and
 1.0 p.b.w. of sodium lauryl-ether-sulfate in
 96.5 p.b.w. of water
 10 which has a viscosity of about 16 cp and are then dried. Further processing is as 10
 described in Example 1. Table IV indicates the relative light-sensitivities of the
 samples obtained.

TABLE IV

Type I	Initiators	Type II	Test No.	Number of Steps
I 18			24	1
		II 14	25	0
		II 11	26	0
		II 2	27	no image
		II 15	28	0
		II 12	29	0
		II 13	30	0
		II 6	31	0
I 18		II 14	32	7
I 18		II 11	33	4
I 18		II 2	34	12
I 18		II 15	35	8
I 18		II 12	36	5
I 18		II 13	37	6
I 18		II 6	38	11

Example 3.

- 15 This example serves to show the influence of one initiator compound of 15
 Formula II upon different initiator compounds of Formula I.

The tests were carried out analogously to Example 2. Several compounds were used as initiators corresponding to Formula I, and the Initiator of Formula II was the compound numbered II 1.

The results are listed in the following Table V.

TABLE V

Initiators		Test No.	Number of Steps
Type I	Type II		
I 1		39	1
I 9		40	5
I 17		41	4
I 18		42	1
I 28		43	0
	II 1	44	1
I 1	II 1	45	10
I 9	II 1	46	12
I 17	II 1	47	12
I 18	II 1	48	11
I 28	II 1	49	8

Example 4.

This example shows how wide the limits in which the mixing ratio of the two components of the initiator system may be varied without losing its synergistic effect.

140.0 p.b.w. of a copolymer of 85 p.b.w. of methyl methacrylate and 15 p.b.w. of methacrylic acid with an approx. average molecular weight of 43,000,

140.0 p.b.w. of trimethylol ethane triacrylate, and
1.5 p.b.w. of the blue dyestuff used in Example 2

are dissolved in

1400.0 p.b.w. of ethylene glycol monoethyl ether.

A series of such solutions are mixed in each case either with 5.0 parts by weight of the initiator numbered I 1 or the initiator numbered II 1, or with 5.0 parts by weight of a mixture of these two initiators.

The tests are carried out exactly as the tests described in Examples 2 and 3. The results are listed in the following Table VI.

TABLE VI

Initiators		Test No.	Number of Steps
Type I	Type II		
5.0 p.b.w.		39	1
4.0 p.b.w.	1.0 p.b.w.	50	8
3.0 p.b.w.	2.0 p.b.w.	51	9
2.5 p.b.w.	2.5 p.b.w.	45	10
2.0 p.b.w.	3.0 p.b.w.	52	11
1.0 p.b.w.	4.0 p.b.w.	53	10
0.5 p.b.w.	4.5 p.b.w.	54	9
0.25 p.b.w.	4.75 p.b.w.	55	8
	5.0 p.b.w.	44	1

Example 5.

In this example, compounds according to Formula I carrying different substituents in the 10-position are compared.

5 140.0 p.b.w. of a copolymer of 87.5 p.b.w. of methyl methacrylate and 12.5 p.b.w. of methacrylic acid with an average molecular weight of 35,000, 5
140.0 p.b.w. of trimethylol ethane triacrylate, and
1.5 p.b.w. of the blue dyestuff described in Ex. 2
are dissolved in
10 1400.0 p.b.w. of ethyleneglycol monoethyl ether.

A series of such solutions are mixed either with 5.0 p.b.w. of one initiator, or 10
with 2.5 p.b.w. each of two initiators.

The samples are evaluated as in Example I and the results are listed in the following Table VII.

TABLE VII

Type I	Initiators	Type II	Test No.	Number of Steps
I 18			56	1
I 18		II 1	57	9
I 29			58	no image
I 29		II 1	59	4
I 31			60	1
I 31		II 1	61	6
		II 1	62	1

15

Example 6.

15

This example serves to illustrate that even in light-sensitive copying compositions containing multiply unsaturated high molecular weight compounds the synergistic effect of the initiator systems according to the present invention is fully effective.

20 A series of solutions are prepared comprising 20
360.0 p.b.w. of diallyl isophthalate prepolymer and
90.0 p.b.w. of pentaerythritol triacrylate in
2900.0 p.b.w. of 2-methyl-2-methoxypentanone-4.

25 Each of these solutions is mixed either with 16.0 p.b.w. of a single initiator, or 25
with 8.0 p.b.w. each of the two initiators of Formula I and Formula II to be used in mixture, and the solutions are then agitated until the solid substances have completely dissolved. The solutions are filtered and whirler-coated, at 100 revolutions per minute, onto a mechanically roughened aluminum foil. The coated aluminum foils are dried for 15 minutes at 50°C. and are then exposed in a vacuum frame under a 21-step half-tone step wedge (Kodak: Photographic Step Tablet No. 2), using an 8000 W xenon spot arc lamp from a distance of 72 cm. 30

After exposure, the samples are bathed for 60 seconds in 1,1,1-trichloroethane and then sprayed with clean solvent. The plates are then treated for 45 seconds, with the aid of a cotton pad, with the etching solution described in German Offenlegungsschrift No. 1,940,280 and comprising: 35

80.0 p.b.v. of gum arabic (14°Be),
12.0 p.b.v. of phosphoric acid (85%)
0.2 p.b.v. hydrofluoric acid (50%),
0.5 p.b.v. of H₂O₂ (30%), and
40 7.3 p.b.v. of water. 40

The image areas are then inked up with greasy ink. The relative light-sensitivities are compared in the same manner as described in Example I.

The results of the evaluation are listed in the following Table VIII.

TABLE VIII

Type I	Initiators Type II	Test No.	Number of Steps
	II 1 (8.0 p.b.w.)	63	8
	II 1 (16.0 p.b.w.)	64	8
I 2		65	4
I 2	II 1	66	13
I 4		67	7
I 4	II 1	68	14
I 6		69	6
I 6	II 1	70	15
I 7		71	5
I 7	II 1	72	13
I 8		73	8
I 8	II 1	74	13
I 9		75	8
I 9	II 1	76	15
I 12		77	3
I 12	II 1	78	14
I 13		79	3
I 13	II 1	80	13
I 15		81	8
I 15	II 1	82	15
I 16		83	7
I 16	II 1	84	16
I 17		85	7
I 17	II 1	86	15
I 24		87	3
I 24	II 1	88	13
I 29		89	3
I 29	II 1	90	13
I 30		91	1
I 30	II 1	92	14
I 33		93	6
I 33	II 1	94	16

Example 7.

- The solution described in Test 32 (Table IV) comprising
 140.0 p.b.w. of a copolymer of 85 p.b.w. of methyl methacrylate and 15 p.b.w. of
 methacrylic acid,
 5 140.0 p.b.w. of trimethylol ethane triacrylate, 5
 1.5 p.b.w. of the blue dyestuff described in Ex. 2,
 2.5 p.b.w. of Compound I 18, and
 2.5 p.b.w. of Compound II 14, in
 1400.0 p.b.w. of ethylene glycol monoethyl ether,
 10 is filtered and whirler-coated, at 100 revolutions per minute, onto an 10
 electrochemically roughened and anodized aluminum foil.
 The coated plate is dried in a circulating-air dryer and is then again coated
 with the aqueous solution of polyvinyl alcohol and sodium lauryl ether sulfate
 described in Example 2 and dried.
 15 After exposure under a negative original in an 8 kW xenon exposure apparatus 15
 from a distance of 72 cm, the plate is developed with the aid of a cotton pad, using
 the alkaline developer solution described in Example 1 containing sodium
 metasilicate, polyethyleneglycol 6000, levulinic acid, and strontium hydroxide in
 water. After wiping over with 1% phosphoric acid solution, the image areas of the
 20 plate are inked up with greasy ink. 20
 The planographic printing plate thus produced may be used for printing
 several tens of thousands of flawless prints in an offset machine.

Example 8.

- A solution of
 25 140.0 p.b.w. of a copolymer of 85 p.b.w. of methyl methacrylate and 15 p.b.w. of 25
 methacrylic acid (molecular weight approximately 43,000),
 140.0 p.b.w. of trimethylol ethane triacrylate,
 1.6 p.b.w. of the blue dyestuff used in Ex. 2,
 2.5 p.b.w. of Compound I 9, and
 30 2.5 p.b.w. of Compound II 2 in 30
 1400.0 p.b.w. of ethyleneglycol monoethyl ether
 is filtered and whirler-coated, by means of a centrifuge, onto the chromium
 surface of a brass plate provided with a dull chromium plating, whereupon the plate
 is dried.
 35 The plate is then coated with the aqueous solution of polyvinyl alcohol and 35
 sodium lauryl ether sulfate described in Example 2 and dried again.
 After a 2 minutes' exposure under a positive original in a copying frame (using
 an 8 kW xenon spot arc lamp from a distance of 72 cm), the plate is developed with
 40 the aqueous alkaline developer solution used in Example 1, by wiping with a cotton 40
 pad.
 Subsequently, the plate is etched with a commercially available chromium
 etch consisting of 42.4% of CaCl_2 , 9.8% of ZnCl_2 , 10.8% of HCl , and 37% of H_2O so
 that the chromium layer is etched away within two minutes. After rinsing with
 45 water, the copying layer is removed by immersion of the plate in acetone, the image 45
 is rinsed again, wiped over with 1% dilute H_3PO_4 , and finally inked up with greasy
 ink.
 A flawless multi-metal printing plate for planographic printing is obtained
 from which very long runs may be printed.

Example 9.

- In Example 12 of German Offenlegungsschrift No. 2,203,732, there is
 50 described the preparation of a photo-crosslinkable compound obtained from poly- 50
 (methyl vinyl ether/maleic anhydride) and allyl amine.
 600.0 p.b.w. of this polymer,
 100.0 p.b.w. of trimethylol ethane triacrylate,
 55 8.0 p.b.w. of Compound I 1, and 55
 8.0 p.b.w. of Compound II 1
 are dissolved in
 1400.0 p.b.w. of methyl ethyl ketone,
 60 and the solution is applied to a "Nylon" fabric (about 80 meshes per centimeter) 60
 and dried. The coated fabric is image-wise exposed for 4 minutes under a positive
 original, using an 8 kW xenon lamp at a distance of 72 cm, and the resulting image
 is developed with acetone. A useful silk screen is thus obtained.

Example 10.

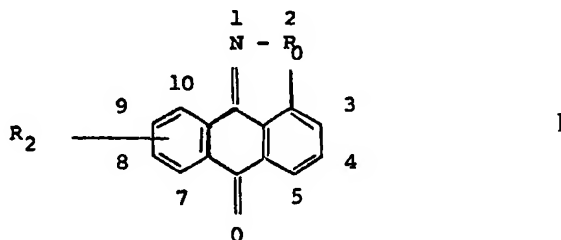
- A coating solution is prepared from
- 400.0 p.b.w. of styrene/maleic anhydride copolymer,
 - 200.0 p.b.w. of an α -methylstyrene/vinyltoluene copolymer,
 - 5 25.0 p.b.w. of a polyvinyl butryal with an average molecular weight of 30,000 to 35,000,
 - 500.0 p.b.w. of trimethylol propanetriacrylate,
 - 1.0 p.b.w. of Compound I 1, and
 - 4.0 p.b.w. of Compound II 1, in
 - 10 2000.0 p.b.w. of methyl ethyl ketone and
 - 200.0 p.b.w. of ethyleneglycol monoethyl ether
- and filtered.
- A 35 μ m thick copper foil laminated to a base of phenolic resin paper is coated with this solution. After drying, the layer is covered with a 1 to 2 μ m thick polyvinyl alcohol layer.
- The coated copper plate is exposed for 2 minutes under a negative original showing a circuit diagram, using an 8 kW xenon lamp. Then it is developed with the aqueous alkaline developer used in Example 1 and etched at 50°C with an aqueous FeCl₃ solution.
- 20 The copper is etched away in the bared areas and a printed circuit of the type used in the electrical industry is obtained.

Example 11.

- 700.0 p.b.w. of a terpolymer of 25 p.b.w. of methacrylic acid, 62.5 p.b.w. of n-hexylmethacrylate, and 12.5 p.b.w. of methylmethacrylate as a binder,
 - 25 560.0 p.b.w. of the monomer described in Ex. 1 of German Offenlegungsschrift No. 2,064,079 (reaction product of 2,2,4-trimethylhexamethylene-diisocyanate and β -hydroxy-ethylmethacrylate),
 - 15.0 p.b.w. of triethyleneglycol dimethacrylate,
 - 2.0 p.b.w. of the blue dyestuff used in Ex. 2,
 - 30 5.0 p.b.w. of Compound I 28, and
 - 5.0 p.b.w. of Compound II 6
- are dissolved in
- 2500.0 p.b.w. of methyl ethyl ketone and
 - 200.0 p.b.w. of ethyl alcohol.
- The solution is filtered and coated onto a polyethylene terephthalate support in such a manner that the resulting dry layer weighs 32 g/m².
- By means of a commercially available laminating apparatus, the coated film is laminated onto the copper surface of a composite material consisting of layers of copper and hard paper.
- 40 After a two minutes' exposure of the laminate (xenon lamp, 8 kW) under a positive original showing a circuit diagram, the protective film is pulled off and the image of the circuit diagram is developed with a 0.8 per cent strength sodium carbonate solution.
- The copper circuit paths are reinforced by electrodeposition and then covered, also by electrodeposition, with a lead-tin layer.
- 45 The resist layer is removed by immersion in acetone. Finally, the bared copper is etched away in a FeCl₃ solution, thus completing the photochemical production of a printed circuit.
- 50 In our copending Application No. 54130/76 (Serial No. 1,576,218) there is disclosed and claimed a light-sensitive composition comprising an ethylenically unsaturated polymerizable compound, a photoinitiator of the formula I, as given above, and optionally a binder.

WHAT WE CLAIM IS:—

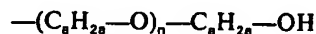
- 55 1. A light-sensitive composition comprising at least one ethylenically unsaturated compound with at least two double bonds capable of addition polymerization, other than a compound of the formula II, and a photoinitiator system comprising at least one compound of the general Formula I



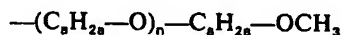
wherein

R_0 is O, S or NR_1 ,

R_1 denotes hydrogen, a saturated or unsaturated unsubstituted hydrocarbon radical with 1 to 6 carbon atoms, an aralkyl group with 7 to 10 carbon atoms, an acyl group with 2 to 18 carbon atoms, an amidomethylene group, an aminocarbonyl group with from 2 to 11 carbon atoms, a polyalkyleneoxide group of the general formula

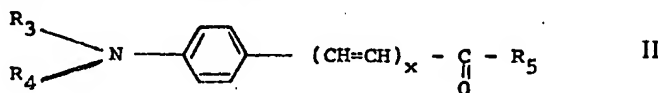


or the general formula



wherein $a=2$ to 4 and $n=1$ to 10, or a saturated or unsaturated hydrocarbon radical with 1 to 6 carbon atoms which is substituted by hydroxyl, alkoxy, alkoxycarbonyl, acyl, acyloxy, and/or halogen,

R_2 is hydrogen, an alkoxy group, an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms, or halogen, and at least one compound of the general Formula II



wherein

R_3 is an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms,

R_4 is an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms, and

R_5 is hydrogen, an alkyl group with 1 to 6 carbon atoms, an alkoxy group in which the alkyl group has 1 to 4 carbon atoms, an aryl group with 6 to 12 carbon atoms, or a dialkyl amino styryl group, and wherein

x is 0 or 1,

and optionally, at least one polymeric binder.

2. A composition as claimed in claim 1, wherein the double bonds in at least one ethylenically unsaturated compound are terminal double bonds.

3. A composition as claimed in claim 1 or claim 2 wherein the initiator comprises at least one of the specific compounds of the general formula I mentioned herein.

4. A composition as claimed in any one of claims 1 to 3 wherein the initiator comprises at least one of the specific compounds of the general formula II mentioned herein.

5. A composition as claimed in any one of claims 1 to 4 wherein the compounds of the general formula I and general formula II are present in a weight ratio of from 2:98 to 98:2.

6. A composition as claimed in any one of claims 1 to 5 comprising, as a polymerisable compound, an acrylic or methacrylic acid ester.

7. A composition as claimed in claim 6 comprising at least one of the acrylic or methacrylic esters specified herein.

8. A composition as claimed in any one of claims 1 to 7 comprising, as a polymerisable compound, a high molecular weight, polyunsaturated, polymerisable compound.

9. A composition as claimed in any one of claims 1 to 8 which contains a polymeric binder which is softenable or soluble at room temperature in an aqueous alkaline solution.

10. A composition as claimed in claim 9 wherein the binder comprises a styrene/maleic anhydride copolymer, an alkyl methacrylate/methacrylic acid copolymer or a maleate resin.

5 11. A composition as claimed in any one of claims 1 to 10 comprising a thermal polymerisation inhibitor. 5

12. A composition as claimed in claim 1 substantially as described in any one of tests 9 to 23, 32 to 38, 45 to 49, 50 to 55, 57, 59, 61, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92 and 94 herein or in any one of Examples 7 to 11 herein.

10 13. A composition as claimed in any one of claims 1 to 12 in the form of a solution or dispersion. 10

14. A composition as claimed in any one of claims 1 to 13 in the form of a solid layer on a carrier.

15 15. A composition as claimed in claim 14 wherein the carrier comprises aluminium, magnesium, zinc, copper, steel or a plastics material. 15

16. A composition as claimed in claim 14 or claim 15 wherein the surface of the layer remote from the carrier has thereon an oxygen-impermeable protective layer.

17. A composition as claimed in claim 14 substantially as described in any one of the Examples herein.

20 18. A method of making an article comprising at least the steps of image-wise exposing to actinic light a composition according to claim 16 and then processing the exposed composition in order to remove either the exposed portions or the unexposed portions of the layer. 20

25 19. A method as claimed in claim 18 wherein the exposed composition is treated with a liquid developer to dissolve or soften the unexposed portions of the layer. 25

20. An article whenever made by the method of claim 18 or claim 19.

21. An article as claimed in claim 20 which is a printing forme.

22. An article as claimed in claim 20 which is a printed circuit board.

ABEL & IMRAY,
Chartered Patent Agents,
Northumberland House,
303—306, High Holborn,
London WC1V 7LH.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.